

学校编码: 10384

分类号_____密级_____

学号: 20520091151435

UDC_____

厦 门 大 学

硕 士 学 位 论 文

具有有序结构和均一形貌的 π 共轭
有机导电聚合物的研究

Study on π -Conjugated Organic Conducting Polymer with
Order Structure and Uniform Morphology

左阳

指导老师姓名: 田中群 教授

时 康 教授

专业名称: 应用化学

论文提交日期: 2012 年 5 月

论文答辩日期: 2012 年 6 月

答辩委员会主席: _____

评 阅 人: _____

2012 年 6 月



Study on π -Conjugated Organic Conducting Polymer with Order Structure and Uniform Morphology

A Thesis Submitted for the Degree of Master of Engineering

By

Yang Zuo

Supervised by

Prof. Zhong-qun Tian

Prof. Kang Shi

Department of Chemistry

Xiamen University

June, 2012

厦门大学学位论文原创性声明

本人呈交的学位论文是本人在导师指导下,独立完成的研究成果。本人在论文写作中参考其他个人或集体已经发表的研究成果,均在文中以适当方式明确标明,并符合法律规范和《厦门大学研究生学术活动规范(试行)》。

另外,该学位论文为()课题(组)的研究成果,获得()课题(组)经费或实验室的资助,在()实验室完成。(请在以上括号内填写课题或课题组负责人或实验室名称,未有此项声明内容的,可以不作特别声明。)

声明人(签名):

年 月 日

厦门大学学位论文著作权使用声明

本人同意厦门大学根据《中华人民共和国学位条例暂行实施办法》等规定保留和使用此学位论文，并向主管部门或其指定机构送交学位论文（包括纸质版和电子版），允许学位论文进入厦门大学图书馆及其数据库被查阅、借阅。本人同意厦门大学将学位论文加入全国博士、硕士学位论文共建单位数据库进行检索，将学位论文的标题和摘要汇编出版，采用影印、缩印或者其它方式合理复制学位论文。

本学位论文属于：

（ ） 1. 经厦门大学保密委员会审查核定的保密学位论文，
于 年 月 日解密，解密后适用上述授权。

（ ） 2. 不保密，适用上述授权。

（请在以上相应括号内打“√”或填上相应内容。保密学位论文应是已经厦门大学保密委员会审定过的学位论文，未经厦门大学保密委员会审定的学位论文均为公开学位论文。此声明栏不填写的，默认为公开学位论文，均适用上述授权。）

声明人（签名）：

年 月 日

目 录

摘 要.....	I
Abstract.....	III
第一章 绪论	1
§1.1 前言	1
§1.2 有机导电聚合物	2
§1.2.1 有机导电聚合物概况.....	2
§1.2.2 π 共轭有机导电聚合物的掺杂和导电特性.....	2
§1.2.3 π 共轭有机导电聚合物的制备.....	4
§1.2.3.1 化学氧化聚合法.....	5
§1.2.3.2 电化学氧化聚合法.....	5
§1.2.4 π 共轭有机导电聚合物的应用.....	6
§1.2.4.1 生物医学工程领域.....	6
§1.2.4.2 电致变色材料.....	7
§1.2.4.3 发光二极管.....	8
§1.2.4.4 二次电池材料.....	9
§1.2.4.5 其它用途.....	10
§1.3 多孔有机骨架材料.....	11
§1.3.1 多孔材料概述.....	11
§1.3.2 MOFs	12
§1.3.3 COFs	14
§1.3.4 PAFs	15
§1.3.5 其它多孔有机骨架材料.....	16
§1.4 本论文的研究目的和设想.....	18
参 考 文 献.....	19
第二章 实验	28
§2.1 试剂.....	28

§2.1.1 实验药品.....	28
§2.1.2 气体.....	29
§2.1.3 溶液配制.....	29
§2.2 仪器.....	29
§2.2.1 常规器具.....	29
§2.2.2 电化学装置.....	29
§2.2.3 其它装置.....	30
§2.3 电化学方法和原理.....	31
§2.3.1 循环伏安法.....	31
§2.3.2 电化学阻抗谱法.....	32
§2.3.3 原子力显微镜.....	33
§2.3.4 扫描电子显微镜.....	34
参 考 文 献.....	36
第三章 电化学活性多孔有机骨架化合物.....	37
§3.1 前言.....	37
§3.2 实验部分.....	38
§3.2.1 JUC-Z2 的合成.....	38
§3.2.2 FTIR 对反应过程的监测.....	39
§3.2.3 元素分析.....	39
§3.2.4 固体核磁.....	39
§3.2.5 紫外可见吸收光谱.....	40
§3.2.6 热稳定性.....	41
§3.2.7 多孔结构.....	42
§3.2.8 电化学性质.....	42
§3.3 结果与讨论.....	43
§3.3.1 JUC-Z2 的表面形貌.....	43
§3.3.2 JUC-Z2 的聚集态结构.....	45
§3.3.3 JUC-Z2 的多孔结构.....	46
§3.3.4 JUC-Z2 的导电性.....	47
§3.3.5 JUC-Z2 的电化学特性.....	48
§3.3.5.1 氧化还原性.....	48

§3.3.5.2 电化学阻抗谱.....	49
§3.3.5.3 对不同尺寸离子的识别作用.....	51
本章小结	53
参 考 文 献	54
第四章 均一形貌的导电聚合物的电化学制备	57
§4.1 前言	57
§4.2 实验部分	58
§4.3 结果与讨论	58
§4.3.1 循环伏安法.....	58
§4.3.2 恒电位法.....	61
§4.3.3 恒电流法.....	62
§4.3.4 分步恒电流法.....	63
§4.3.4.1 有序片状聚苯胺的制备.....	63
§4.3.4.2 基底对二次制备的影响.....	66
§4.3.4.3 单体浓度的影响.....	67
本章小结	70
参 考 文 献	71
在学期间发表论文	75
致谢.....	76

Table of Contents

Abstract in Chinese.....	I
Abstract in English	III
Chapter 1 Introduction.....	1
§1.1 Preface	1
§1.2 Organic Conducting Polymers	2
§1.2.1 Introduction to organic conducting polymers	2
§1.2.2 Doping effect and electrical properties of π -conjugated type of organic conducting polymers.....	2
§1.2.3 Preparation of π -conjugated type of organic conducting polymers	4
§1.2.3.1 Chemical oxidation polymerization	5
§1.2.3.2 Electrochemical oxidation polymerization	5
§1.2.4 Applications of π -conjugated type of organic conducting polymers	6
§1.2.4.1 Biological and medical engineering.....	6
§1.2.4.2 Electrochromic material.....	7
§1.2.4.3 Light Emitting Diode	8
§1.2.4.4 Second battery.....	9
§1.2.4.5 Other applications	10
§1.3 Porous Organic Frameworks	11
§1.3.1 Introduction to porous materials	11
§1.3.2 MOFs	12
§1.3.3 COFs	14
§1.3.4 PAFs.....	15
§1.3.5 Other porous organic frameworks.....	16
§1.4 Objective of the Present Dissertation	18
Reference	19
Chapter 2 Experimental.....	28

§2.1 Reagents	28
§2.1.1 Medicines	29
§2.1.2 Gases	29
§2.1.3 Preparation of solutions	29
§2.2 Instruments	29
§2.2.1 Conventional apparatus.....	29
§2.2.2 Electrochemical instruments	29
§2.2.3 Other instruments.....	30
§2.3 Electrochemical methods and principles.....	31
§2.3.1 Cyclic Voltammetry method	31
§2.3.2 Electrochemical Impedance Spectroscopy.....	32
§2.3.3 Atom Force Microscope.....	33
§2.3.4 Scanning Electron Microscope	34
Reference	36
Chapter 3 Electroactive Porous Organic Framework.....	37
§3.1 Preface	37
§3.2 Experimental.....	38
§3.2.1 Synthesis of JUC-Z2	38
§3.2.2 Reaction monitoring by FTIR.....	39
§3.2.3 Elemental analysis	39
§3.2.4 Solid nuclear magnetic resonance.....	39
§3.2.5 UV-Vis spectrum.....	40
§3.2.6 Physicochemical Stability	41
§3.2.7 Pore structure	42
§3.2.8 Electrochemical properties.....	42
§3.3 Results and Discussion	43
§3.3.1 Morphology of JUC-Z2	43
§3.3.2 Aggregation structure of JUC-Z2.....	45
§3.3.3 Pore structure of JUC-Z2	46
§3.3.4 Electrical properties of JUC-Z2	47
§3.3.5 Electrochemical properties of JUC-Z2	48

§3.3.5.1 Redox behaviors.....	48
§3.3.5.2 Electrochemical Impedance Spectroscopy.....	49
§3.3.5.3 Recognition towards ions with different size.....	51
Summary	53
Reference	54
 Chapter 4 Electrochemical Polymerization of Conducting Polymers	
with Uniform morphology.....	57
§4.1 Preface	57
§4.2 Experimental.....	58
§4.3 Results and discussion	58
§4.3.1 Cyclic voltammetry method.....	58
§4.3.2 Potentiostatic method.....	61
§4.3.3 Galvanostatic method.....	62
§4.3.4 Step-wise galvanostatic method.....	63
§4.3.4.1 Preparation of ordered PANI nanosheets	63
§4.3.4.2 Influences of substrates for second polymerization.....	66
§4.3.4.3 Influences of monomer concentration	67
Summary	70
Reference	71
Publications during M.S. study	75
Acknowledgements	76

摘 要

π 共轭有机导电聚合物具有独特光学、电学、化学等性质，在能源储存与转换、电子器件、化学传感等诸多领域中有着极为广泛的应用。然而，近二十年来相关研究发展缓慢，主要问题在于：迄今为止所合成出的导电聚合物大都是复杂多变的结构，严重制约了其构-效关系的深入研究和性质功能的进一步拓展。我们在系统地总结了前人的研究后认为聚合技术和单体应是两个主因：首先，由于实验简便，化学和电化学氧化方法仍是最常采用的聚合技术，然而，氧化反应的高活性特质通常会导致聚合过程复杂化，致使聚合偏离预设的线路，生成结构不明且难以控制的产物；其次，现已普遍认同，导电聚合物沉积在电极表面是由于电化学氧化单体生成的可溶低聚物发生偶联，采用小分子单体容易生成多变的低聚物，增加了导电聚合物结构的复杂性。

本论文旨在探索解决上述问题。拟通过选择结构适合的单体，发展聚合新技术，以获得结构明确、可控的 π 共轭导电聚合物，进而深入研究其构-效关系、探索其尚未被发掘的功能特性。主要内容简介如下：

(1) 第三章描述了一种设计及合成电化学活性有机多孔分子筛的新策略，即，通过 Yamamoto 类型 Ullmann 偶联反应，聚合 *para*-tri-bromotribenzylaniline 单体。实验结果证明：此种在不同单体的苯基间定位偶联的聚合方法，完全不同于传统的化学和电化学氧化聚合方法，其过程可控且主要生成二维片状 π 共轭导电聚合物；通过随后的自组装，可形成具有六方拓扑结构的、三维层状的多孔有机骨架化合物(JUC-Z2)。JUC-Z2 具有均一的微孔结构 (1.2 nm)、高比表面积 ($BET = 2081 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) 以及良好的热稳定性 ($> 440^\circ\text{C}$)。掺杂 I_2 后的 JUC-Z2 表现出典型的 *p*-型半导体性质。JUC-Z2 作为首例电化学活性有机多孔分子筛具有新奇的电化学识别离子能力，这源于其均一的微孔和 N 原子氧化还原的协同作用。

(2) 第四章描述了电化学聚合导电聚合物的形貌可控性研究。为了比较，分别采用苯胺(aniline, ANI)及其二聚物(*N*-phenyl-*p*-phenylenediamine, NPD)为起始单体。实验结果证明导电聚合物的形貌主要取决于电化学聚合方法、单体的结构和浓度；分步恒电流法能从含有 NPD 或 ANI 单体和 1 M 高氯酸的水-乙腈混合

液，聚合出均一的聚苯胺纳米片（约长 4 μm ，高 2 μm ，厚 30 nm）或聚苯胺纳米线（约长 200 nm），而循环伏安法、恒电位法和恒电流法均不能得到有序结构；此外，当 NPD 单体浓度低至 1 mM 或 5 mM 时，分步恒电流法能够分别制备出均一的聚苯胺纳米粒子（粒径约 30 nm）或超长的聚苯胺纳米线（> 5 μm ）；相比而言，对低浓度的 ANI 单体（< 5 mM），同样的分步恒电流法只能聚合出聚苯胺纳米粒子。这说明从二聚物单体制备聚合物，具有更高的形貌可控性。

关键词： π 共轭有机导电聚合物 多孔有机骨架化合物 功能高分子 有序结构 均一形貌

Abstract

Due to its unique optical, electrical and chemical properties, π -conjugated type of organic conducting polymer has been widely used in energy storage/translation, electronic devices and chemical sensors, etc. In the past two decades, however, the research progress of conducting polymer, especially for the functional expanding and the structural investigating, was chronically blocked by the complex and/or the variable structures of those available conducting polymers. After systematically reviewed previous studies, we think that the polymerization technology and the starting monomer should be two key issues to cause the barrier. Firstly, chemical or electrochemical oxidation is still the most frequently used synthesis method due to experimental convenience; however, the reactive nature of the oxidation reaction would cause a complicated polymerization process, so that the synthesis might deviate from the targeted route and result in uncertain structures. Secondly, it generally accepted that the polymer depositing is due to the coupling of soluble oligomers formed from the monomer oxidation at the electrode. The employing of small molecules as the starting monomer would result in the variable oligomers and increase the polymerization complexity.

The aim of this thesis is to overcome the obstacle aforementioned. By developing new polymerization method and selecting suitable molecule as the starting monomer, the conducting polymers with a well-defined structure and/or a controllable morphology were synthesized, while their undiscovered functionality and structure-character relationship were explored. The main results of this thesis are outlined as follows:

(1) A new strategy for design and synthesis of an electroactive organic framework (JUC-Z2) via Yamamoto type Ullmann cross-coupling reaction of *para*-tri-bromotribenzylaniline monomer is described in chapter 3. Experimental results demonstrated that such a targeted synthesis approach to achieve phenyl-phenyl

coupling was a controllable process and predominately generated two-dimensional π -conjugated polymer, significantly different from the traditional chemical or electrochemical oxidation methods to prepare conducting polymers. Successive self-assembly would lead to a lamellar organic framework comprised of stacked polymer sheets with an hcb topology. JUC-Z2 was found to have a well-defined uniform micropore distribution (~ 1.2 nm), a large surface area (BET= $2081 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) and high physicochemical stability (>440 °C). After doping with I_2 , JUC-Z2 exhibits typical *p*-type semiconductive properties. As the first example of an electroactive organic framework, JUC-Z2 possesses a unique ability of electrochemical ion recognition, arising from the synergistic function of the uniform micropores and the *N*-atom redox site.

(2) Study on the morphologic controllability of the conducting polymers synthesized by electrochemistry is described in chapter 4. To comparison, aniline (ANI) and its dimer (*N*-phenyl-*p*-phenylenediamine, NPD) were employed as the starting monomers, respectively. Experimental results demonstrated that the morphologies of the conducting polymers were mainly dependent on the electrochemical polymerization procedure, the monomer structure and concentration. From the aqueous-acetonitrile solution containing NPD or ANI monomer and 1 M HClO_4 , step-wise galvanostatic method can produce the ordered PANI nanosheets (length: $4 \text{ }\mu\text{m}$, height: $2 \text{ }\mu\text{m}$, thickness: 30 nm) or PANI nanowires (length: 200 nm), but potentiodynamic, potentiostatic and galvanostatic ones cannot. Moreover, the step-wise galvanostatic means can fabricate homogenous PANI nanoparticles (diameter: 30 nm) or ultralong nanowires (length: $>5 \text{ }\mu\text{m}$) from 1 or 5 mM NPD solution, respectively. As contrast, the low concentration of ANI always leads to PANI nanoparticles. It reveals that the conducting polymer synthesized by using the NPD has higher morphology controllability than that by using ANI.

Key words: π -conjugated type of organic conducting polymer; porous organic frameworks; functional polymers; order structure; uniform morphology

第一章 绪论

§1.1 前言

材料、信息、能源是现代文明的三大支柱，其中材料是人类活动的物质基础。所有材料按组分的不同可分为金属、无机和有机高分子材料三大类型。

尽管人类在远古时代就已经在使用天然高分子材料（如食物中的蛋白质、淀粉，等等），但是，直到 1920 年才由德国科学家 Staudinger 首次提出高分子材料的概念，开启了人工化学合成高分子的时代^[1]。随后一些有机化学家开展了缩聚反应及自由基聚合反应的研究，并通过这些反应相继开发出尼龙（聚酰胺）66、氯丁橡胶、丁苯橡胶、聚苯乙烯、聚氯乙烯等高分子材料，广泛应用于国计民生的各个领域。在高分子材料的发展历程中，除 Staudinger 外，世界上许多科学家对此做出了巨大贡献，其中，Ziegler（德国）、Natta（意大利）、Flory（美国）和 de Gennes（法国）、Heeger（美国）、MacDiarmid（美国）、Shirakawa（日本）分别因在配位聚合反应、高分子物理及导电聚合物等领域对高分子科学的发展做出了开创性或奠基性工作而获诺贝尔奖。中国的高分子材料研究起步于 20 世纪 50 年代，一批先驱者分别在不同领域开展了多方面的研究，他们是唐敖庆、王葆仁、冯新德、何炳林、钱人元、钱保功、徐僖等，这些老一辈科学家们为我国高分子科学的形成、发展、壮大做出了不可磨灭的贡献^[2-3]。

21 世纪是以新材料为重要基础的知识经济时代。《新材料产业“十二五”发展规划》明确列出，先进高分子材料将是我国大力发展的新产业之一；新型且具有特殊物理功能和生命功能的高分子材料的设计、新型聚合反应和聚合方法的研究、高分子化合物的工业规模合成技术及成型加工原理等，将是高分子科学的前沿研究领域^[4]。

在众多高分子材料中，有机导电聚合物和多孔有机骨架化合物因具有独特的性质功能而备受关注，前者兼有传统高分子材料的易加工性和电学、电化学、光学等诸多新奇的性能^[5]，后者具有独特的孔结构，在催化、分离、气体储存以及分子传感等领域有着广泛的用途^[6]，本章下节将具体介绍这两种材料。

§1.2 有机导电聚合物

§1.2.1 有机导电聚合物概况

在过去相当长的时间内，有机高分子材料被认为是典型的绝缘体。直到 1977 年，MacDiarmid、Heeger 和 Shirakawa 等人^[7]发现聚乙炔经 I_2 掺杂后具有明显的导电性，有机高分子材料不能作为导电介质的观念才被彻底颠覆，同时，也为有机高分子材料的应用开辟了一个全新的领域---有机导电聚合物。

有机导电聚合物通常是指本征型导电高分子材料，又称为结构型导电高分子材料；其本身具备传输电荷的能力，按结构特征和导电机理可进一步分为三种类型：（1）载流子为自由电子的电子导电高分子；（2）载流子为正负离子的离子导电高分子；（2）以氧化还原反应为电子转移机理的氧化还原型导电高分子^[8]。

自从聚乙炔导电薄膜发现以来^[7]，研究者们更多关注的是载流子为自由电子的 π 共轭类型有机导电聚合物，典型的 π 共轭有机导电聚合物如表 1-1 所示。

π 共轭有机导电聚合物由于具有质量轻、柔韧性好、可大面积成膜、电阻率可在较大范围内调控等特点，已被广泛应用于二次电池电极材料、光电显示材料、信息记忆材料、抗电磁屏蔽、分子电子器件等方面。

Scheme 1.1 Typical Conducting Polymers

名称	结构式	发现时间
聚乙炔 Polyacetylene		1977
聚吡咯 Polyacetylene		1978
聚对苯 Polyacetylene		1979
聚苯胺 Polyacetylene		1980
聚噻吩 Polythiophene		1981

§1.2.2 π 共轭有机导电聚合物的掺杂和导电特性

π 共轭有机导电聚合物都具有单双键交替的共同结构特征，有机聚合物分子链内部有一个长程由 C、N、S 等原子的 p 轨道相互重叠而形成的 π 电子线性共

Degree papers are in the "[Xiamen University Electronic Theses and Dissertations Database](#)". Full texts are available in the following ways:

1. If your library is a CALIS member libraries, please log on <http://etd.calis.edu.cn/> and submit requests online, or consult the interlibrary loan department in your library.
2. For users of non-CALIS member libraries, please mail to etd@xmu.edu.cn for delivery details.

厦门大学博硕士论文摘要库